

DEPOSITING METHOD FOR POLYCRYSTALLINE SILICON THIN FILM

Publication number: JP8250433

Publication date: 1996-09-27

Inventor: ISHIHARA SHUNICHI

Applicant: CANON KK

Classification:

- international: C23C16/50; H01L21/205; C23C16/50; H01L21/02;
(IPC1-7): H01L21/205; C23C16/50

- european:

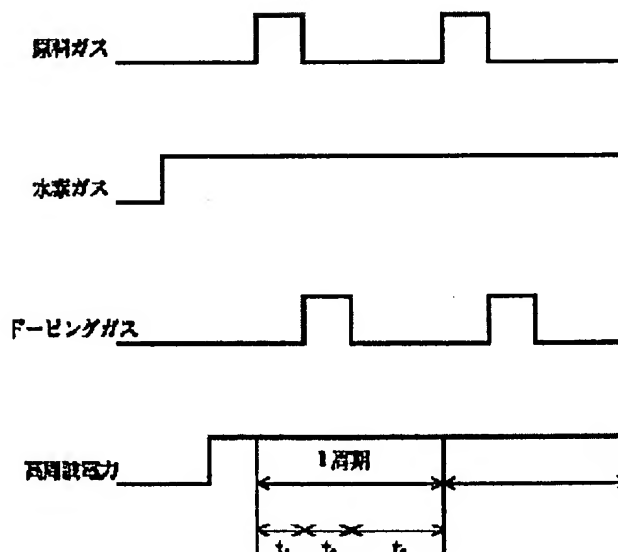
Application number: JP19950051055 19950310

Priority number(s): JP19950051055 19950310

[Report a data error here](#)

Abstract of JP8250433

PURPOSE: To provide a depositing method capable of obtaining a polycrystalline Si thin film having good crystallinity even though an n-type or p-type polycrystalline Si thin film is produced by mixing doping gas into a raw material gas under the conditions where a low temperature process is maintained and the structural relaxation of thin film can be fully performed. **CONSTITUTION:** A raw material gas and doping gas are divided with time and introduced into a film forming chamber where hydrogen gas always flows and high frequency power is always applied, and the film formation is carried out while repeating three types of durations consisting of duration (t_1) when the raw material gas and hydrogen gas are flowing, the duration (t_2) when the doping gas and hydrogen gas are flowing and the duration (t_3) when only hydrogen gas is flowing.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

RESULT LIST

1 result found in the Worldwide database for:

jp8250433 (priority or application number or publication number)

(Results are sorted by date of upload in database)

1 DEPOSITING METHOD FOR POLYCRYSTALLINE SILICON THIN FILM

Inventor: ISHIHARA SHUNICHI

Applicant: CANON KK

EC:

IPC: **C23C16/50; H01L21/205; C23C16/50 (+3)**

Publication info: **JP8250433** - 1996-09-27

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-250433

(43) 公開日 平成8年(1996)9月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/205			H 0 1 L 21/205	
C 2 3 C 16/50			C 2 3 C 16/50	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-51055

(22) 出願日 平成7年(1995)3月10日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 石原 俊一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ
ン株式会社内

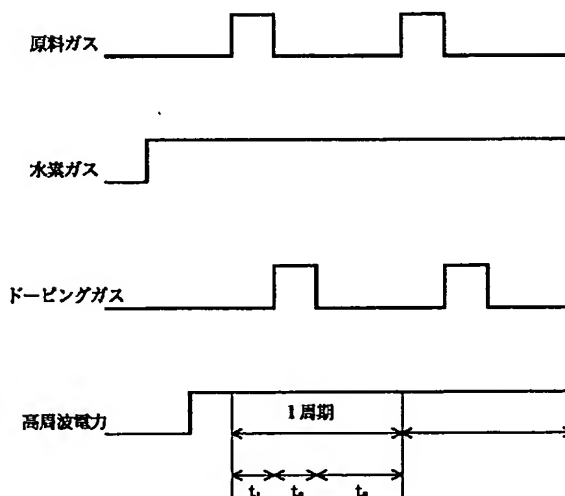
(74) 代理人 弁理士 福森 久夫

(54) 【発明の名称】 多結晶S i 薄膜の堆積法

(57) 【要約】

【目的】 低温プロセスを維持した状態で、薄膜の構造緩和も十分に行うことができ、かつ、原料ガスにドーピングガスを混入させ、n型又はp型の多結晶S i 薄膜を作製する場合にも、結晶性の良好な多結晶S i 薄膜がえられる堆積法を提供する。

【構成】 本発明の多結晶S i 薄膜の堆積法は、水素ガスが常に流され、高周波電力が常に印加された状態の成膜室内に、原料ガスとドーピングガスを時間的に分割して導入し、①前記原料ガスと前記水素ガスが流れている時間 (t_1)、②前記ドーピングガスと前記水素ガスが流れている時間 (t_2)、及び、③前記水素ガスのみが流れている時間 (t_3) からなる3種類の時間を繰り返しながら成膜することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料ガス、ドーピングガス、及び水素ガスをを用いたグロー放電プラズマ分解法による多結晶Si薄膜の堆積法において、前記水素ガスが常に流され、高周波電力が常に印加された状態の成膜室内に、前記原料ガスと前記ドーピングガスを時間的に分割して導入し、

①前記原料ガスと前記水素ガスが流れている時間(t_1)、

②前記ドーピングガスと前記水素ガスが流れている時間(t_2)、及び、

③前記水素ガスのみが流れている時間(t_3)

からなる3種類の時間を繰り返しながら成膜することを特徴とする多結晶Si薄膜の堆積法。

【請求項2】 前記 t_3 が、10秒以上90秒以下であることを特徴とする請求項1に記載の多結晶Si薄膜の堆積法。

【請求項3】 前記原料ガスが、SiF₄またはSiH₄であることを特徴とする請求項1又は2に記載の多結晶Si薄膜の堆積法。

【請求項4】 前記ドーピングガスが、PH₃またはBF₃であることを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の多結晶Si薄膜の堆積法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、多結晶Si薄膜の堆積法に係る。より詳細には、結晶性が良く、かつ、導電率の高い多結晶Si薄膜の堆積法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、多結晶Si薄膜の堆積法としては、次に示す(a)と(b)の2つの方法があった。

(a) SiH₄等のガスを高温に加熱した基板の上に吹き出し、ガスを分解することによって、堆積種を生成し、基板上に多結晶Si薄膜を形成する熱CVD法。

(b) CVD法又はグロー放電プラズマ分解法により、基板上に作製した非晶質Si膜又は粒径の小さな多結晶Si膜を、レーザー光照射、赤外光照射、又は、電気炉等で加熱溶解した後、冷却処理することにより、基板上に多結晶Si薄膜を形成するCVD法とアニール処理を組み合わせた方法。

【0003】しかしながら、上記(a)と(b)の方法は、多結晶Si薄膜を作製する際、1000℃程度あるいはそれ以上の熱処理が必要である。そのため、多結晶Si薄膜を作製する基板としては、通常のガラス又は金属等が使えないという問題があった。したがって、500℃以下の低温プロセスで多結晶Si薄膜を堆積する方法が望まれていた。

【0004】上記低温プロセスを実現する方法としては、例えば、熱の代わりに放電又は光を用いて、ガスの分解を行う方法(c)が考案されている。

【0005】その代表的なガスの分解方法としては、プ

ラズマCVD法及び光CVD法が挙げられる。プラズマCVD法は、膜の堆積速度が速い点で光CVD法より秀れている。通常、これらの方法では、SiH₄ガス、SiF₄ガス、Si₂H₆ガス等の原料ガスをH₂ガスで大希釈し、放電電力を大きくした場合、300~450℃の低温にある基板においても多結晶Si薄膜が作製できる。

【0006】しかしながら、上記(c)の方法で作製した多結晶Si薄膜には、多量の非晶質Si部分も含まれている。そのため、光電変換特性が悪く、結晶粒径も50以下となる問題があった。その理由は、グロー放電プラズマという非平衡反応で形成された堆積種が基板に降りそそぎ、膜中に取り込まれるため、形成された薄膜の構造緩和が十分に行われなかったためと考えられている。したがって、低温プロセスを維持した状態で、かつ、上記の構造緩和も十分に行うことが可能な多結晶Si薄膜の堆積法が望まれていた。

【0007】上記の低温プロセスと構造緩和とを同時に実現する方法としては、例えば、成膜を行っている際に、途中で原料ガスの供給を停止するか、又は、原料ガスが供給されていない別のプラズマ空間に基板を移動させることにより、薄膜の堆積を周期的に停止し、成膜途中にある薄膜の表面をH₂プラズマに曝すことによって、原子状水素の化学的アニーリング作用で構造緩和を行い、薄膜の結晶性を向上させる方法(d)が提案されている。

【0008】しかしながら、上記(d)の方法で作製した多結晶Si薄膜では、原料ガスにPH₃、B₂H₆、又はBF₃等のドーピングガスを混入させ、n型又はp型の多結晶Si薄膜を作製する場合、その薄膜の結晶化率が著しく低下し、良好なn型又はp型の多結晶Si薄膜を得るのは困難であるという問題があった。但し、ドーピングガスを混入させず、原料ガスのみ用いて多結晶Si薄膜を作製する場合には、結晶性の良好な膜が得られた。

【0009】したがって、原料ガスにドーピングガスを混入させ、n型又はp型の多結晶Si薄膜を作製する場合にも、結晶性の良好な多結晶Si薄膜の堆積法が望まれていた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、低温プロセスを維持した状態で、薄膜の構造緩和も十分に行うことができ、かつ、原料ガスにドーピングガスを混入させ、n型又はp型の多結晶Si薄膜を作製する場合にも、結晶性の良好な多結晶Si薄膜が得られる堆積法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の多結晶Si薄膜の堆積法は、原料ガス、ドーピングガス、及び水素ガスをを用いたグロー放電プラズマ分解法による多結晶Si薄

膜の堆積法において、前記水素ガスが常に流され、高周波電力が常に印加された状態の成膜室内に、前記原料ガスと前記ドーピングガスを時間的に分割して導入し、①前記原料ガスと前記水素ガスが流れている時間 (t_1)、②前記ドーピングガスと前記水素ガスが流れている時間 (t_2)、及び、③前記水素ガスのみが流れている時間 (t_3) からなる3種類の時間を繰り返しながら成膜することを特徴とする。

【0012】また、本発明の多結晶Si薄膜の堆積法では、前記 t_1 は、10秒以上90秒以下であることが好ましい。

【0013】さらに、本発明の多結晶Si薄膜の堆積法では、前記原料ガスとしては、 SiF_4 または SiH_4 が、前記ドーピングガスとしては、 PH_3 または BF_3 が好適に用いられる。

【0014】

【作用】

(請求項1) 請求項1に係る発明では、薄膜形成中の成膜空間内は、水素ガスが常に流され、かつ、高周波電力が常に印加された状態にある。この状態において、原料ガスとドーピングガスは断続的に、かつ時間的にずらし

て成膜空間内に導入した。

【0015】その結果、原料ガスと水素ガスが流れている間 (t_1) は成膜を、ドーピングガスと水素ガスが流れている間 (t_2) は不純物拡散を、かつ水素ガスのみ流れている間 (t_3) は膜表面に対して水素プラズマ処理を行うことが可能となった。

【0016】ゆえに、このガスを流す時分割処理によって、低温プロセスを維持した状態で、薄膜の構造緩和も十分に行うことができ、かつ原料ガスにドーピングガスを混入させ、n型又はp型の多結晶Si薄膜を作製する場合にも、結晶性の良好な多結晶Si薄膜が形成できる堆積法が得られた。

【0017】(請求項2) 請求項2に係る発明では、前記 t_3 が10秒以上90秒以下であるため、結晶性が良好で、かつ導電率が高い多結晶Si薄膜が形成できる堆積法が得られた。

【0018】(請求項3) 請求項3に係る発明では、前記原料ガスが、 SiF_4 または SiH_4 であるため、作製コストが安く、かつ結晶性が良いという特徴を有する多結晶Si薄膜が形成できる堆積法が得られた。

【0019】(請求項4) 請求項4に係る発明では、前記ドーピングガスが、 PH_3 または BF_3 であるため、作製コストが安く、結晶性が良く、かつ導電率が高いという特徴を有する多結晶Si薄膜が形成できる堆積法が得られた。

【0020】

【実施態様例】

(多結晶Si薄膜の堆積法) 本発明における多結晶Si薄膜の堆積法としては、例えば、図1及び図2に示すも

のが挙げられる。図1は本堆積法のタイムチャートであり、図2は本堆積法で用いた成膜装置の概略図である。

【0021】以下では、図1を参照して、3種類のガスを導入するタイミングと高周波電力を印加するタイミングに関して説明する。

【0022】薄膜形成中の成膜装置内は、水素ガスが常に流され、かつ、高周波電力が常に印加された状態にある。この状態において、原料ガス(例えば、 SiH_4 、 SiF_4 、 S_2H_6 あるいはこれらの複数ガスを混合したもの)を断続的に流す。原料ガスを流している間は成膜がなされ、原料ガスの導入が停止されている間は水素プラズマ処理がなされ、膜の構造緩和が行われる。

【0023】一方、ドーピングガス(例えば、 PH_3 、 BF_3)を原料ガスと共に流すと、ドーピングガスの分解生成物あるいは該ドーピングガスの分解生成物とHラジカルの反応生成物と、原料ガスの分解生成物あるいは該原料ガスの分解生成物とHラジカルの反応生成物との気相反応が起こるためか、ドーピングガスを流さない時に比べ、膜の結晶性が著しく低下する。この場合、1サイクル当たりの水素プラズマ処理の時間を十分に長くしても、結晶性の向上は難しい。

【0024】そこで、本発明では図1に示すとおり、原料ガスとドーピングガスとの導入を時間的にずらした。その結果、気相中でのドーピングガスの分解生成物と原料ガスの分解生成物との反応を抑えることができ、ドーピングガスを導入することによる、結晶性の著しい低下を防止することができた。

【0025】以下では、図2を参照して、成膜装置の詳細に関して説明する。1は成膜用の真空チャンバーである。2はプラズマグロー放電用のカソード電極である。2は絶縁リング3によって、真空チャンバー1とは電気的に絶縁されている。カソード電極2はマッチングボックス4を介して13、56MHzのRF電源5に接続されている。6はシールド筒でカソード電極2と真空チャンバー1の内壁との放電を防止するために設置されている。カソード電極2とシールド筒6との間隔は1mmにとつてある。圧力が1Torr以下であれば、使用しているガスにおいてカソード電極2とシールド筒6との間の放電はパッシェンの法則によって起こらない。

【0026】7はアノード電極で、カソード電極2との間にグロー放電を起こす。アノード電極7の表面には基板8が設置される。9はヒーターブロックでヒーター10が埋め込まれており、熱電対11が取り付けられている。ヒーター10、熱電対11は温度コントローラー12に接続されており、ヒーターブロック9を所望の温度に加熱され、その結果アノード電極7の表面に取り付けられている基板8が所望の温度に加熱される。

【0027】13、14、15はそれぞれ原料ガス、ドーピングガス、水素ガスの導入管である。導入管13、14、15はそれぞれ流量コントローラー16、17、

18及びバルブ19、20、21に接続されており、それぞれガス管22、23、24によってそれぞれのガスポンプ及びその圧力調整器に接続されている。所望の時間に所望の流量でそれぞれのガスがチャンパー1に導入されるよう、高速応答の流量コントローラー16、17、18はそれぞれシーケンスプログラマー25に繋がっている。

【0028】26はチャンパー1内の圧力を測定するための真空圧力計で、圧力コントローラー（不図示）に信号を送っている。圧力コントローラーは、その信号と設定値との比較により、排気管28の途中に取付られた自動バタフライ弁27の開閉度を制御し、チャンパー1内の圧力が設定値になるようにコントロールしている。

【0029】排気管28は真空排気装置（不図示）に接続されている。

【0030】（結晶性の評価）本発明における結晶性の評価としては、例えば、X線回折法とラマン分光法を用いた。

【0031】X線回折法では、Siの(220)面、(111)面、及び(311)面に起因する各回折強度を調べた。

【0032】ラマン分光法では、光源がAr⁺レーザからなる装置を用いた。X線回折法と併用してラマン分光法を行った理由は、X線回折法の測定結果が、実際の結晶構造と、どのように関連しているかを調べるためである。ラマン分光法の測定結果、すなわち、結晶Siに起因する520 cm⁻¹付近の鋭いピークと、アモルファスSiに起因する480 cm⁻¹付近のブロードなピークとの積分強度比から、結晶化している割合を推定した。

【0033】上記520 cm⁻¹付近の鋭いピークが結晶Siに起因するものであることは、結晶Siウェハの測定により同定した。同様に、上記480 cm⁻¹付近のブロードなピークがアモルファスSiに起因するものであることは、通常のSiH₄ガスを用いたグロー放電プラズマで作製したアモルファスSi膜の測定により同定した。また、上記結晶Siウェハ及びアモルファスSi膜の構造は、電子線回折像でも確認した。

【0034】本発明の堆積法を用いて作製した試料では、上記ラマン分光法の測定において、結晶化している割合が増加するにしたがい、X線回折法の測定におけるSiの(220)面からの回折強度が大きくなる結果が得られた。また、試料の膜厚が、700 nm～900 nmの範囲にある場合は、Siの(220)面からの回折強度が300カウント/秒（以下cpsと略す）を越え、上記ラマン分光法の測定において、アモルファスSiに起因する480 cm⁻¹付近のピークは検出されなくなった。この結果から、300 cps以上のX線回折強度が得られた試料においては、ほぼ100%結晶化していると判断した。

【0035】したがって、結晶化の割合から考えて望ま

しい多結晶Si薄膜は、膜厚が700 nm～900 nmの範囲にある場合、Siの(220)面からの回折強度が300 cps以上の試料である。

【0036】（導電率の評価）本発明における導電率の評価としては、四端子法を用いた。本発明の実施例1～4の各成膜条件下で、実際にSi膜中に取り込まれたP（リン）又はB（ホウ素）の量は、二次イオン質量分析計（SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometer）を用いた測定では同じ値、すなわち $1 \sim 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であったが、各試料の導電率は大きく異なっていた。

【0037】一方、通常のSiH₄ガスを用いたグロー放電プラズマで作製したアモルファスSi膜の導電率の最高値は、P（リン）をドーピングしたN型の試料では2 S/cmであり、B（ホウ素）ドーピングしたP型の試料では $2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

【0038】したがって、本発明では、P（リン）をドーピングしたN型の試料では、導電率が2 S/cmより大きな多結晶Si薄膜の堆積法が得られる条件を検討した。また、同様に、B（ホウ素）ドーピングしたP型の試料では、導電率が $2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ より大きな多結晶Si薄膜の堆積法が得られる条件を検討した。

【0039】

【実施例】

（実施例1）本例では、図1に示したとおり原料ガスとドーピングガスを時間的に分割して成膜空間に導入する効果に関して検討する。図2の成膜装置を用いて、ガラス基板上に、P（リン）をドーピングした多結晶Si薄膜を堆積した。

【0040】以下では、多結晶Si薄膜の作製方法を手順にしたがって説明する。

（1）無Na（ナトリウム）ガラスを有機溶剤（アセトン及びイソプロピルアルコール）で洗浄した後、アノード電極7に取り付け、真空排気装置でチャンパー1の室内を $3 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下の圧力まで引いた。また、基板8の表面温度が350℃になるようにヒーターで加熱した。

（2）H₂ガスをガス導入管14より、流量制御装置17を介して15 sccm流した。圧力コントローラー（不図示）を用いて、チャンパー1の内圧を100 mTorrに設定した。

（3）チャンパー1の内圧が100 mTorrに安定したところでRF電力を100 W印加し、カソード電極2とアノード電極7との間に水素ガスによるグロー放電プラズマを生起した。放電が安定したところで、次の成膜工程に移った。

（4）成膜工程は、次の①～③の3つのプロセスからなり、これらを①→②→③→①の順に360回繰り返し、P（リン）をドーピングした多結晶Si薄膜を堆積した。

① 原料ガスとして、SiF₄ガス（流量100 scc

m) を、ガス導入管13からチャンバー1の室内に10秒間導入し、多結晶Si薄膜を堆積する。

② 原料ガスのチャンバー1への導入を停止し、ドーピングガスとして、 H_2 ガスで2%に希釈した PH_3 ガス(流量1sccm)を、ガス導入管15からチャンバー1の室内に10秒間導入し、堆積膜にP(リン)をドーピングする。

③ ドーピングガスのチャンバー1への導入を停止し、水素ガスのみチャンバー1の室内に30秒間導入し、水素プラズマにより堆積膜の表面処理を行う。

【0041】水素ガスの導入量、RFの印加電力は①、②、③の各プロセスにおいて、特に変えなかった。

(5) 上記(1)～(4)の工程により作製した試料は、成膜終了後、基板温度を室温まで下げ、チャンバー1の室外へ取り出した。

【0042】(比較例1)本例では、成膜工程におけるプロセス②を省略して、①→③→①の順に360回繰り返し、P(リン)をドーピングしない多結晶Si薄膜を堆積した点が実施例1と異なる。他の点は、実施例1と同様とした。

【0043】(比較例2)本例では、成膜工程におけるプロセス①と②の代わりに、以下のプロセス④を行った点が実施例1と異なる。すなわち、実施例1では、原料ガスとドーピングガスを時間的に分割して成膜室内に導入したが、本例では、原料ガスとドーピングガスを同時に用いた。したがって、本例では、④→③→④の順に360回繰り返し、P(リン)をドーピングした多結晶Si薄膜を堆積した。

④ SiF_4 ガス(流量100sccm)と、 H_2 ガスで2%に希釈した PH_3 ガス(流量1sccm)とを、ガス導入管13とガス導入管15から同時にチャンバー1の室内に10秒間導入し、P(リン)をドーピングしながら多結晶Si薄膜を堆積する。他の点は、実施例1と同様とした。

【0044】以下では、実施例1、比較例1、及び比較例2で作製した各試料に対して行った2つの評価、すなわち、X線回折法による結晶性の評価と、四端子法による導電率の評価に関する結果を述べる。但し、各試料の膜厚は、850nm～900nmの範囲にあるものを*

*いた。

【0045】(1) X線回折法による結晶性の評価結果表1は、各試料の測定結果である。実施例1と比較例1の試料では、(220)にきわめて大きなピーク、(111)、(311)に小さなピークが観測された。これに対して、比較例2の試料では、(220)に小さなピーク、すなわち、ほとんどバックグラウンドに隠れる程度のピークのみが確認された。

【0046】これらの結果から、ドーパントを混入しない場合(比較例1)には、極めて良好な多結晶Si薄膜が作製できることが分かった。

【0047】しかしながら、原料ガスにドーピングガスを混入した場合(比較例2)は、結晶性が極端に落ちることがわかる。

【0048】ところが、原料ガスとドーピングガスの導入を時間的に分離し、その後水素プラズマ処理を行う工程を繰り返すことにより成膜した場合(実施例1)は、ドーピングしない場合(比較例1)で得られた薄膜の結晶性が維持できることが分かった。

20 【0049】

【表1】

	X線回折強度(cps)		
	(220)	(111)	(311)
実施例1	4000	—	—
比較例1	4500	—	—
比較例2	5	0	0

【0050】(2) 四端子法による導電率の評価結果表2は、各試料の測定結果である。表2から、比較例1及び比較例2に比べて、結晶性の高い実施例1の試料は、優れた導電率も有することが分かった。

【0051】

【表2】

	原料ガスとドーピングガスの時間的な分割	Pドーピングの有無	導電率(S/cm)
実施例1	有	有	40
比較例1	原料ガスのみ	無	2×10^{-7}
比較例2	無	有	3×10^{-1}

【0052】(実施例2)本例では、1回の水素プラズマ処理の時間を変化させた点が実施例1と異なる。1回

の水素プラズマ処理の時間としては、0秒、5秒、10秒、30秒、60秒、90秒、120秒の7条件を検討した。他の点は、実施例1と同様とした。

【0053】図3に、X線回折法による結晶性の評価と、四端子法による伝導率の評価に関する結果を示した。

【0054】図3から、導電率が 2 S/cm より大きな多結晶Si薄膜の堆積法が得られる1回の水素プラズマ処理の時間は、10秒以上90秒以下であることが分かった。

【0055】(実施例3)本例では、ドーピングガスとして、 H_2 で2%に希釈した BF_3 を用い、流量を 15 sccm とした点が実施例1と異なる。他の点は、実施例1と同様とした。

【0056】(比較例3)本例では、ドーピングガスとして、 H_2 で2%に希釈した BF_3 を用い、流量を 15 sccm とした点が比較例2と異なる。他の点は、比較例2と同様とした。

【0057】以下では、実施例3及び比較例3で作製した各試料に対して行った2つの評価、すなわち、X線回折法による結晶性の評価と、四端子法による導電率の評価に関する結果を述べる。但し、実施例3の試料膜厚は 880 nm 、比較例3の試料膜厚は 870 nm であった。

【0058】上記結晶性の評価結果から、実施例3の試料は(220)に大きなピーク(1200 cps)が観測され良好な多結晶Si薄膜であることが確認された。一方、比較例3の試料はピークが観測されなかった。

【0059】また、上記導電率の評価において、実施例3の試料は導電率が 1.1 S/cm であった。一方、比較例3の試料は $5 \times 10^{-5}\text{ S/cm}$ であった。

【0060】(実施例4)本例では、原料ガスとして SiH_4 を用い、Pをドーピングした多結晶Si薄膜を堆積した点が実施例1と異なる。

【0061】以下では、多結晶Si薄膜の作製方法を手順にしたがって説明する。

(1) 無Na(ナトリウム)ガラスを有機溶剤(アセトン及びイソプロピルアルコール)で洗浄した後、アノード電極7に取り付け、真空排気装置でチャンパー1の室内を $3 \times 10^{-6}\text{ Torr}$ 以下の圧力まで引いた。また、基板8の表面温度が 450°C になるようにヒーターで加熱した。

(2) H_2 ガスをガス導入管14より、流量制御装置17を介して 200 sccm 流した。圧力コントローラー(不図示)を用いて、チャンパー1の内圧を 100 mTorr に設定した。

(3) チャンパー1の内圧が 100 mTorr に安定したところでRF電力を 120 W 印加し、カソード電極2とアノード電極7との間に水素ガスによるグロー放電プラズマを生起した。放電が安定したところで、次の成膜

工程に移った。

(4) 成膜工程は、次の①～③の3つのプロセスからなり、これらを①→②→③→①の順に600回繰り返し、P(リン)をドーピングした多結晶Si薄膜を堆積した。

① 原料ガスとして、 SiH_4 ガス(流量 20 sccm)を、ガス導入管13からチャンパー1の室内に10秒間導入し、多結晶Si薄膜を堆積する。

② ドーピングガスとして、 H_2 ガスで2%に希釈した PH_3 ガス(流量 0.2 sccm)を、ガス導入管15からチャンパー1の室内に10秒間導入し、堆積膜にP(リン)をドーピングする。

③ 水素ガスのみチャンパー1の室内に30秒間導入し、水素プラズマにより堆積膜の表面処理を行う。

【0062】水素ガスの導入量、RFの印加電力は①、②、③の各プロセスにおいて、特に変えなかった。

(5) 上記(1)～(4)の工程により作製した試料は、成膜終了後、基板温度を室温まで下げ、チャンパー1の室外へ取り出した。

【0063】(比較例4)本例では、成膜工程におけるプロセス①と②の代わりに、以下のプロセス④を行った点が実施例4と異なる。すなわち、実施例4では、原料ガスとドーピングガスを時間的に分割して成膜室内に導入したが、本例では、原料ガスとドーピングガスを同時に用いた。したがって、本例では、④→③→④の順に150回繰り返し、P(リン)をドーピングした多結晶Si薄膜を堆積した。

④ SiH_4 ガス(流量 20 sccm)と、 H_2 ガスで2%に希釈した PH_3 ガス(流量 0.2 sccm)とを、ガス導入管13とガス導入管15から同時にチャンパー1の室内に10秒間導入し、P(リン)をドーピングしながら多結晶Si薄膜を堆積する。他の点は、実施例4と同様とした。

【0064】以下では、実施例4及び比較例4で作製した各試料に対して行った2つの評価、すなわち、X線回折法による結晶性の評価と、四端子法による導電率の評価に関する結果を述べる。但し、実施例4の試料膜厚は 820 nm 、比較例4の試料膜厚は 830 nm であった。

【0065】X線回折のパターンは、実施例4の試料では(220)の回折ピーク強度が 980 cps と強く、その他(111)、(311)に小さなピークがみられた。これに対して、比較例4の試料は、いずれのピークもバックグラウンドノイズ以下で観測できなかった。この結果から、比較例4の試料に比べて実施例4の試料は、結晶性の良いことが分かった。

【0066】また、導電率は、実施例4の試料が 3 S/cm であったのに対し、比較例4の試料が $9 \times 10^{-1}\text{ S/cm}$ であった。この結果から、結晶性の高い実施例4の試料では、高い導電率も得られることが分かった。

【0067】

【発明の効果】

（請求項1）以上説明したように、請求項1に係る発明では、原料ガスとドーピングガスを流す時分割処理によって、低温プロセスを維持した状態で、薄膜の構造緩和も十分に行うことができ、かつ、原料ガスにドーピングガスを混入させ、n型又はp型の多結晶Si薄膜を作製する場合にも、結晶性の良好な多結晶Si薄膜が形成できる堆積法が得られる。

【0068】（請求項2）請求項2に係る発明では、通常の酸素ガスで多量に希釈したSiH₄ガスを用いたグロー放電プラズマで作製した結晶Si膜よりも、結晶性が良好で、かつ導電率が高い多結晶Si薄膜が形成できる堆積法が得られる。

【0069】（請求項3）請求項3に係る発明では、製造コストが安く、かつ結晶性が良いという特徴を有する多結晶Si薄膜が形成できる堆積法が得られる。

【0070】（請求項4）請求項4に係る発明では、製造コストが安く、結晶性が良く、かつ導電率が高いという特徴を有する多結晶Si薄膜が形成できる堆積法が得られる。

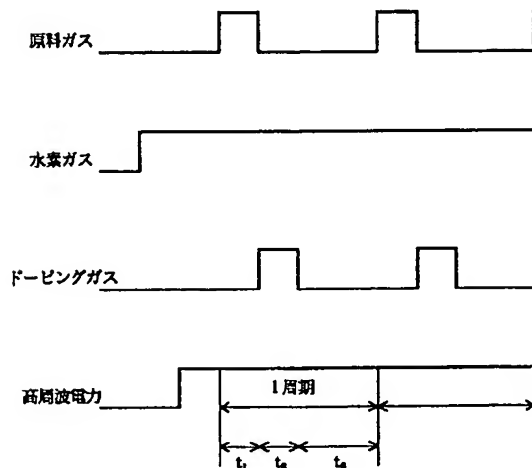
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る堆積法のタイムチャートを示すグラフである。

【図2】本発明に係る成膜装置の概略図である。

【図3】実施例2に係るX線回折法による結晶性の評価結果と、四端子法による伝導率の評価結果を示すグラフ

【図1】

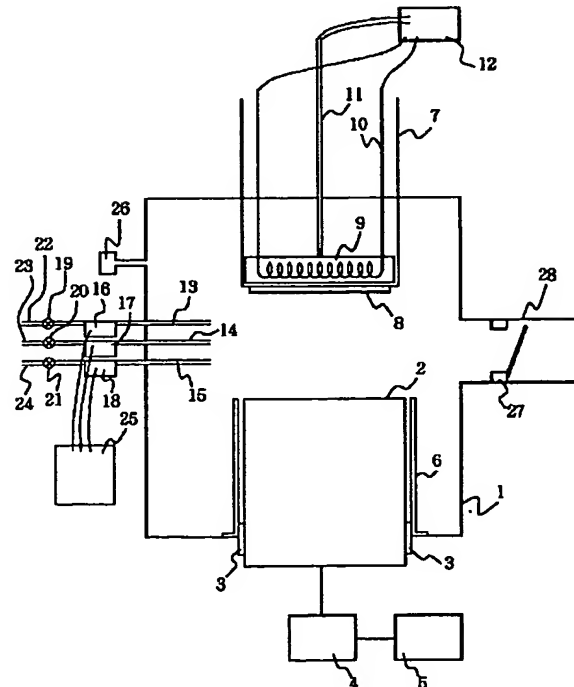


である。

【符号の説明】

- t₁ 1回のプロセスの原料ガスの導入時間、
- t₂ 1回のプロセスのドーピングガスの導入時間、
- t₃ 1回のプロセスの水素プラズマ処理の時間、
- 1 真空チャンバー、
- 2 プラズマグロー放電用のカソード電極、
- 3 絶縁リング、
- 4 マッチングボックス、
- 5 RF電源、
- 6 シールド筒、
- 7 アノード電極、
- 8 基板、
- 9 ヒーターブロック、
- 10 ヒーター、
- 11 熱電対、
- 12 温度コントローラー、
- 13 原料ガスの導入管、
- 14 ドーピングガスの導入管、
- 15 水素ガスの導入管、
- 16、17、18 流量コントローラー、
- 19、20、21 バルブ、
- 22、23、24 ガス管、
- 25 シーケンスプログラマー、
- 26 真空圧力計、
- 27 自動パタフライ弁、
- 28 排気管。

【図2】



【図3】

